

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06264248 A**

(43) Date of publication of application: **20.09.94**

(51) Int. Cl.

C23C 18/16

(21) Application number: **05051619**

(22) Date of filing: **12.03.93**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor:
SENDA ATSUO
MORITA KAZUHIRO
TAKANO YOSHIHIKO

(54) **ELECTROLESS PLATING SOLUTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To suppress the degeneration of a body to be plated by incorporating a carbonate into an electroless plating soln.

CONSTITUTION: A carbonate such as sodium carbonate or potassium carbonate is incorporated into an electroless plating soln. contg. trivalent Ti ions as a reducing agent, a metallic salt giving a metal to be deposited by plating and

a water-soluble salt contg. a complexing agent for forming a complex of the metal to obtain the objective electroless plating soln. excellent in stability.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-264248

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int. Cl. ⁵

C23C 18/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全3頁)

(21) 出願番号

特願平5-51619

(22) 出願日

平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 千田 厚生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 森田 一弘

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 高野 良比古

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 無電解めっき液

(57) 【要約】

【目的】 弱酸性から弱アルカリ性のpH領域でめっき析出可能で、しかも安定性に優れた、3価のチタンイオンを還元剤とする無電解めっき液を提供する。

【構成】 3価のチタンイオンを還元剤とする無電解めっき液において、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムなどの炭酸塩を含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3価のチタンイオンを還元剤とする無電解めっき液において、炭酸塩を含むことを特徴とする、無電解めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、無電解めっき液に関するもので、特に、還元剤として3価のチタンイオンを含む無電解めっき液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無電解めっきによれば、ホルムアルデヒド、ホウ水素化物、次亜リン酸塩またはヒドラジンのような還元剤を用いることにより、金または銀のような貴金属、銅、ニッケルなどの金属基体上だけでなく、触媒核を付与すれば、セラミック、プラスチックなどの不導体基体上にも、均一に任意の厚みをもってめっき皮膜を析出させることができる。したがって、無電解めっきは、たとえば電子部品の電極のような導電膜を形成しようとする場合だけでなく、めっき皮膜自身に電気抵抗性、磁性、耐摩耗性、自己潤滑性などの種々の特性を付与できることから、エレクトロニクスや自動車などの様々な産業分野で広く利用されている。

【0003】しかし、無電解めっきでは、前述した還元剤を用いて還元析出することのできる金属が、通常、金、銀、白金族元素、銅、ニッケル、およびコバルトに限られるため、その利用範囲をそれほど拡大することができなかった。なお、上述した金属の析出に際して共析し得る元素としては、リン、ホウ素、タングステン、鉄などがある。

【0004】そこで、本件出願人は、特願平1-328970号（特開平3-191970号公報参照）において、無電解めっき液に含まれる還元剤として3価のチタンイオンに着目し、これを用いることにより、上述した金、銀、白金族元素、銅、ニッケルおよびコバルトはもちろんのこと、アンチモン、インジウム、カドミウム、鉛、ヒ素および亜鉛の単体、ならびにこれらの合金を、無電解めっきにより析出させ得る方法を提案している。これにより、無電解めっきで析出可能な元素の拡大を図ることができるようになった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した先の出願において提案されためっき液は、アンモニアアルカリ性であるため、刺激臭があり、作業上、安全性に問題がある。また、被めっき物のめっきされるべき面以外の部分を変質させることがある。また、めっき中において、めっき液のpHの変動が大きい。さらに、析出速度を向上させる目的から、めっき液の濃度や温度を高く設定する必要がある。このように、上述しためっき液

めっき浴組成：

クエン酸三ナトリウム

には、さらに解決されるべき多くの問題点がある。

【0006】そこで、この発明の目的は、上述した問題点を解決し得る無電解めっき液を提供しようとするところである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、3価のチタンイオンを還元剤とする無電解めっき液に向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、炭酸塩を含むことを特徴としている。

10 【0008】より具体的には、この発明にかかる無電解めっき液は、めっきにより析出される金属を与える金属塩、その錯形成のための錯化剤（たとえば、クエン酸などのオキシカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸など）および3価のチタンイオンを含む水溶性の塩（たとえば、三塩化チタン塩酸溶液）を含むめっき液に、さらに炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムなどの炭酸塩を含んでいる。炭酸塩は、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムなどの炭酸塩をそのままめっき液に添加しても、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどをめっき液に添加した後、炭酸ガスを吹込んで炭酸塩を生成させるようにしてもよい。

【0009】なお、この発明において、めっきに供する基体は、銅もしくはニッケルなどの金属またはこれらの合金の場合、脱脂後、酸洗浄され、それによって酸化皮膜が除去される。セラミックまたはプラスチックなどの不導体基体上にめっきが施される場合には、基体を洗浄およびエッチングした後、通常の触媒付与処理を施すことにより、めっき反応が開始する。触媒付与を施した基体上に、めっき皮膜が析出すると、そのめっき皮膜の表面が触媒活性を有するため、反応が継続する。すなわち、自己触媒析出反応により、任意の厚みのめっき皮膜を得ることができる。

【0010】

【発明の効果】この発明に係る無電解めっき液は、炭酸塩を含むことから、アンモニアアルカリ性ではなく、pHを弱酸性から弱アルカリ性の範囲とすることができる。したがって、被めっき物を変質させるという懸念を低減できるとともに、作業上の安全性の問題も回避できる。

40 【0011】また、この発明によれば、アンモニアアルカリ性のめっき浴に比べて、めっき浴の濃度、特に錯化剤の濃度を低減でき、めっき浴の温度も引下げることができる。しかも、安定性に優れためっき浴を与えることができる。

【0012】

【実施例】

（実施例1）

0.17 mol/L

・ 3

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0. 1 0 mol/L
ニトリロ三酢酸	0. 1 0 mol/L
塩化第一スズ	0. 0 7 mol/L
塩化鉛	0. 0 1 mol/L
三塩化チタン	0. 0 4 mol/L

上記組成のめっき浴のpHは、20%炭酸ナトリウム溶液および2%塩酸で7. 0に調整され、浴温は、50℃に設定した。試験片には、アルミナ基板に無電解ニッケルめっきを施し、酸洗浄により酸化皮膜を取除いたものをを用いた。60分のめっき処理で、およそ2. 5 μ mのめっき皮膜が得られた。

めっき浴組成：

クエン酸三ナトリウム	0. 1 7 mol/L
ニトリロ三酢酸三ナトリウム	0. 2 0 mol/L
硫酸インジウム	0. 0 8 mol/L
硫酸チタン (III)	0. 0 2 mol/L

上記組成のめっき浴のpHは、20%炭酸ナトリウム溶液および2%硫酸で8. 0に調整され、浴温は、60℃に設定した。試験片には、パラジウム、金および銀のそれぞれを、触媒核とすべく、センシタイジング・アクチベーション法およびキャタリスト・アクセラレーター法のそれぞれによりアルミナ基板上に付与したものをを用い、めっきに供した。いずれの試験片についても、45分のめっき処理により、同様のインジウムめっき皮膜が析出した。

クエン酸三ナトリウム	0. 3 4 mol/L
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0. 0 8 mol/L
ニトリロ三酢酸	0. 2 0 mol/L

しかも、めっき浴のpHは、28%アンモニア水および2%塩酸で、9. 0~9. 5に調整する必要がある、浴温も、70~75℃であった。

【0018】(比較例2) 実施例2に対応して、アンモニアアルカリ性めっき浴により、インジウムの無電解め

クエン酸三ナトリウム	0. 3 4 mol/L
ニトリロ三酢酸	0. 2 0 mol/L

しかも、めっき浴のpHは、28%アンモニア水および2%硫酸で、10. 0~10. 5に調整する必要がある

【0013】この皮膜を、酸で溶解した後、プラズマ発光分光により組成分析を行なった結果、Sn:Pb=72:28の半田皮膜であることがわかった。このめっき皮膜は、緻密性、半田付け性および下地基板との密着性のすべてにおいて良好な結果を示した。

【0014】(実施例2)

【0015】蛍光X線膜厚計を用いて、膜厚測定を行なったところ、いずれの試験片についても、およそ3 μ mの膜厚であった。

【0016】(比較例1) 実施例1に対応して、アンモニアアルカリ性めっき浴により、半田の無電解めっきを実施しようとする場合、そのめっき浴が安定で、しかも、ある程度の析出速度を得ようとする、錯形成剤が以下に示す濃度を必要とした。

【0017】

0. 3 4 mol/L
0. 0 8 mol/L
0. 2 0 mol/L

めっきを実施しようとする場合、めっき浴が安定で、しかも、ある程度の析出速度を得ようとする、錯形成剤が以下に示す濃度を必要とした。

【0019】

0. 3 4 mol/L
0. 2 0 mol/L

り、浴温も、80℃にしなければならなかった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

06264248

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electroless-plating liquid which contains trivalent titanium ion as a reducing agent especially about electroless-plating liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art] If not only a metal base top, such as gold or noble metals like silver, copper, and nickel, but a catalyst nucleus is given by using a reducing agent like formaldehyde, a hoe hydride, hypophosphite, or a hydrazine according to electroless plating, it can have uniformly arbitrary thickness also on nonconducting bases, such as a ceramic and plastics, and a plating coat can be deposited. Therefore, since electroless plating can give various properties, such as electric resistance nature, magnetism, abrasion resistance, and self-lubricity, to not only when it is going to form an electric conduction film like the electrode of electronic parts, but the plating coat itself, it is widely used in various industrial fields, such as electronics and an automobile.

[0003] However, in electroless plating, since the metal which can carry out a reduction deposit using the reducing agent mentioned above was usually restricted to gold, silver, platinum group metals, copper, nickel, and cobalt, the use range was so much unexpandable. In addition, there are Lynn, boron, a tungsten, iron, etc. as an element which can carry out an eutectoid on the occasion of a deposit of the metal mentioned above.

[0004] Then, this applicant is using this as a reducing agent contained in electroless-plating liquid paying attention to trivalent titanium ion in Japanese Patent Application No. No. (referring to JP, 3-191970, A) 328970 [one to]. The method that these alloys may be deposited with electroless plating in antimony, an indium, cadmium, lead, an arsenic and a zincky simple substance, and a row is proposed not to mention the gold mentioned above, silver, platinum group metals, copper, nickel, and cobalt. Thereby, expansion of the element which can deposit with electroless plating can be aimed at now.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the plating liquid proposed in application of the point mentioned above is ammonia alkalinity, it has an irritating odor and a problem is in safety on work. Moreover, portions other than the field where a plated object should be galvanized may be deteriorated. Moreover, change of pH of plating liquid is large during plating. Furthermore, it is necessary to set up the concentration and temperature of plating liquid highly

150

THIS PAGE BLANK (USPTO)

from the purpose which raises deposit speed. Thus, there are many troubles which should be solved further in the plating liquid mentioned above.

[0006] Then, the purpose of this invention is offering the electroless-plating liquid which can solve the trouble mentioned above.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is characterized by including a carbonate in order to solve the technical technical problem which is turned to the electroless-plating liquid used as a reducing agent, and mentioned trivalent titanium ion above.

[0008] More specifically, the electroless-plating liquid concerning this invention contains carbonates, such as a sodium carbonate or potassium carbonate, in the plating liquid containing the water-soluble salt (for example, titanium-trichloride solution of hydrochloric acid) containing the complexing agents (for example, amino polycarboxylic acids, such as hydroxy acids, such as a citric acid, and ethylenediaminetetraacetic acid etc.) and the trivalent titanium ion for the metal salt which gives the metal which deposits with plating, and its complexing further. Even if a carbonate adds carbonates, such as a sodium carbonate or potassium carbonate, in plating liquid as they are, after it adds a sodium hydroxide or a potassium hydroxide in plating liquid, it blows carbon dioxide gas and you may make it make a carbonate generate.

[0009] In addition, in this invention, in the case of metals, such as copper or nickel, or these alloys, acid cleaning of the base with which plating is presented is carried out after degreasing, and an oxide film is removed by it. When plating is performed on nonconducting bases, such as a ceramic or plastics, washing and after *****ing, a plating reaction starts a base by performing the usual catalyst grant processing. Since the front face of the plating coat has catalytic activity when a plating coat deposits on the base which gave catalyst grant, a reaction continues. That is, the plating coat of arbitrary thickness can be obtained by the autocatalysis deposit reaction.

[0010]

[Effect of the Invention] Since the electroless-plating liquid concerning this invention contains a carbonate, it is not ammonia alkalinity and can make pH the range of weak alkalinity from the acescence. Therefore, while being able to reduce concern of deteriorating a plated object, the problem of the safety on work is also avoidable.

[0011] Moreover, according to this invention, compared with the plating bath of ammonia alkalinity, the concentration of a plating bath, especially the concentration of a complexing agent can be reduced, the temperature of a plating bath can also be reduced, and the plating bath excellent in stability can be given.

[0012]

[Example]

(Example 1)

Plating bath composition: Citric-acid 3 sodium 0.17 Mol/L Disodium Ethylenediaminetetraacetate 0.10 mol/L Nitrilotriacetic acid 0.10 mol/L Stannous chloride 0.07 mol/L Lead chloride 0.01 mol/L Titanium trichloride pH of the plating bath of the 0.04 mol/L above-mentioned composition was adjusted to 7.0 with the sodium-carbonate solution and 2% hydrochloric acid 20%, and bath temperature was set as 50 degrees C. Non-electrolyzed nickel plating was performed to the alumina

THIS PAGE BLANK (USPTO)

substrate, and what removed the oxide film by acid cleaning was used for the test piece. About 2.5-micrometer plating coat was obtained by the plating processing for 60 minutes.

[0013] After dissolving this coat from an acid, as a result of plasma illuminant light's performing a component analysis, it turns out that it is the solder coat of Sn:Pb=72:28. This plating coat showed the good result in compactness, soldering nature, and all the adhesion with a ground substrate.

[0014] (Example 2)

Plating bath composition: Citric-acid 3 sodium 0.17 mol/L Nitrilotriacetic acid 3 sodium 0.20 mol/L Indium sulfate 0.08 mol/L Sulfuric-acid titanium (III) pH of the plating bath of the 0.02 mol/L above-mentioned composition was adjusted to 8.0 by the sodium-carbonate solution and 2% sulfuric acid 20%, and bath temperature was set as 60 degrees C. Plating was presented using what the sensitizing acouchi BESHON method and the catalyst accelerator method looked like [the test piece] each of palladium, gold, and silver, respectively that it should consider as a catalyst nucleus, and was given more on the alumina substrate. Also about which test piece, the same indium plating coat deposited by plating processing for 45 minutes.

[0015] When the thickness measurement was performed using the fluorescence-X-rays thickness gage, it was about 3-micrometer thickness also about which test piece.

[0016] (Example 1 of comparison) When it was going to carry out electroless plating of solder by the ammonia alkaline plating bath corresponding to an example 1, and the plating bath was stable and moreover tended to obtain a certain amount of deposit speed, the complexing agent needed the concentration shown below.

[0017]

Citric-acid 3 sodium 0.34 mol/L Disodium ethylenediaminetetraacetate 0.08 mol/L Nitrilotriacetic acid 28%, pH of a plating bath was aqueous ammonia and 2% hydrochloric acid, the 0.20 mol/L deer also needed to adjust it to 9.0-9.5, and bath temperature was also 70-75 degrees C.

[0018] (Example 2 of comparison) When it was going to carry out electroless plating of an indium by the ammonia alkaline plating bath corresponding to an example 2, and the plating bath was stable and moreover tended to obtain a certain amount of deposit speed, the complexing agent needed the concentration shown below.

[0019]

Citric-acid 3 sodium 0.34 mol/L Nitrilotriacetic acid 28%, pH of a plating bath is aqueous ammonia and 2% sulfuric acid, the 0.20 mol/L deer also needed to adjust it to 10.0-10.5, and bath temperature also had to make it 80 degrees C.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Electroless-plating liquid characterized by including a carbonate in the electroless-plating liquid which uses trivalent titanium ion as a reducing agent.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)